

生物质复合型煤固硫特性研究

何方, 王华, 包桂蓉, 胡建杭

(昆明理工大学 环境调和型能源新技术研究所, 云南 昆明 650093)

摘要: 对所研制的生物质复合型煤的固硫机理进行了分析, 并对生物质复合型煤的固硫特性进行了试验研究, 结果表明生物质复合型煤较一般型煤有更高的固硫率, 当 $Ca/S = 2.0$ 、燃烧温度低于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 生物质复合型煤的固硫率可以达到 90% 以上; 生物质复合型煤的固硫率受燃烧温度、生物质添加量、钙硫比等因素影响, 加入铁系氧化物能增强生物质复合型煤的固硫性能。

关键词: 生物质复合型煤; 固硫机理; 固硫特性

中图分类号: X701.3 文献标识码: A

1 引言

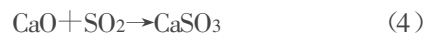
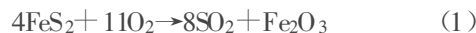
我国目前约有 43 万台工业锅炉、11 万台工业炉窑^[1], 这些燃烧设备由于型煤的不足而大量燃烧散煤, 致使燃烧效率低下、污染严重^[3]。据估计, 我国每年经燃煤所排放的烟气中 SO_2 含量高达 1 600 万吨, 造成酸雨频繁发生。所以在我国发展型煤, 特别是洁净型煤已成为洁净煤技术的一个重要方向。作者所在的课题组以农林加工废弃物、城市生活垃圾和云南先锋褐煤为原料, 加入适量的固硫剂、固氯剂成功研制成了具有较高强度、组织紧密、表面光洁的生物质复合型煤 (Biomass compound coal, 简称 BCC), 其生产工艺参见文献[4]。本文对研制的生物质复合型煤的固硫特性进行了实验研究。

2 生物质复合型煤高效固硫的机理分析

2.1 固硫反应

煤中的硫除少量以硫酸盐形态存在的硫不可燃

外, 其它各种形态的硫均可在燃烧过程中生成 SO_2 和少量 SO_3 。采用 CaO 为固硫剂在型煤中固硫时, 固硫过程的主要反应如下^[4]:



2.2 生物质复合型煤高效固硫的原因

生物质燃料中的硫含量非常低, 生物质的加入使复合型煤中单位质量燃料中的硫含量降低, 结果使产物中 SO_2 的生成量降低; 生物质燃料中含有一定量的碱金属和碱土金属, 在燃烧过程中, 这些元素能和 Ca 一样起到固硫作用, 从而提高 BCC 的固硫率^[5]; 经高压成型后的生物质复合型煤具有高强度组织特性, 且生物质的率先燃尽形成的灰壳使燃烧产物停留在煤球内的时间较长, 而且逐渐向外扩散; 另一方面, 燃烧后形成的微孔组织, 使固硫剂更容易暴露在 SO_2 气体中, 增加了 SO_2 与固硫剂接触的机会和时间, 使固硫反应效率提高; 因为生物质的添加使生物质复合型煤中所含的挥发份含量比普通型煤高, 挥发份在煤球周围的燃烧降低了向煤球中心扩散的氧的量, 这就大大减小了氧气向球内扩散的浓度, 使煤球内部始终处于缺氧条件下燃烧, 自然抑制了一部分 SO_2 的生成; 生物质本身含有一定的木质

收稿日期: 2001-01-06; 修订日期: 2001-08-03

作者简介: 何方(1975-), 男, 河南南阳人, 昆明理工大学博士研究生。

参考文献:

[1] 张彪. 柴-燃联合动力装置(CODOG)的仿真及实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 1997.

[2] 苏文斗. 自动同步离合器的啮合动力学问题[J]. 热能动力工程, 1989, 4(6): 40-46.

[3] 苏文斗. 自动同步离合器的脱开过程[J]. 热能动力工程, 1992, 7(6): 310-314.

[4] 张彪, 王传溥, 孙聿峰. 柴-燃交替使用动力装置(CODOG)的实验研究[J]. 热能动力工程, 1999, 14(1): 27-29.

(何静芳 编辑)

素和腐植酸, 它们具有巨大的比表面积, 对 SO₂ 有较强的吸附能力, 在一定程度上延缓了 SO₂ 的析出速度, 增加了反应比表面积, 生物质燃烧后留下的孔隙起到膨化疏松作用, 防止了 CaO 的烧结, 提高了固硫剂的利用率。以上各种因素的综合作用促成了生物质复合型煤高效固硫的特性。

3 生物质复合型煤固硫特性的实验研究

3.1 原料性质

实验采用的煤样中含硫量为 5.52%, 生物质燃料采用木屑和稻壳, 它们的性质分析见表 1。

表 1 生物质原料的性质分析

	工业分析/%				元素分析/%				
	M _{ad}	A _d	V _{ad}	固定碳	C	H	O	N	S
木屑	6.69	0.68	77.93	14.70	47.25	5.79	38.82	0.19	0
稻壳	5.62	17.82	62.61	11.90	49.73	6.53	43.09	0.65	n. d

3.2 固硫剂

本文采用的固硫剂为生石灰 (CaO), 由云南师范大学实验化工厂生产; 添加剂 Fe₂O₃ 为上海试剂厂生产, 均为化学纯。

3.3 实验装置与实验方法

为了尽可能地与生物质复合型煤工业锅炉工况特性相一致, 本文的实验工作在一台温控箱式电阻炉中进行。电炉的温度在 0 °C ~ 1 200 °C 范围内可调, 实验要求在某一温度 *T* 下燃烧时, 则把电炉自动控温装置设定在 *T* 为 ±20 °C, 当温度达到设定温度范围内时, 把置于方船中的生物质复合型煤球放入电炉中燃烧, 直至完全燃烧。

3.4 固硫率的测定方法

固硫率是根据灰渣中的硫酸钙难溶于水, 但易溶于盐酸, 而硫铁矿不溶于盐酸的原理进行的。把灰渣中的硫酸盐全部转化成 BaSO₄ 沉淀, 称得 BaSO₄ 重量, 由化验结果计算固硫率。固硫效率计算公式:

$$\eta_s = \frac{A \cdot S_a^f - X \cdot S_{br}^f - Z \cdot S_{brl}^f}{X(S_q^f - S_{br}^f)} \times 100\%$$

式中: η_s — 固硫率; *A* — 煤球重量, g; S_a^f — 灰渣中硫酸盐含量, %; S_{br}^f — 煤中不可燃硫含量, %; S_{brl}^f — 固硫剂中不可燃硫含量, %; S_q^f — 煤中全硫量, %; *X* — 煤球中煤含量, %; *Z* — 煤球中固硫剂含量, %。

4 实验结果与讨论

4.1 温度对固硫率的影响

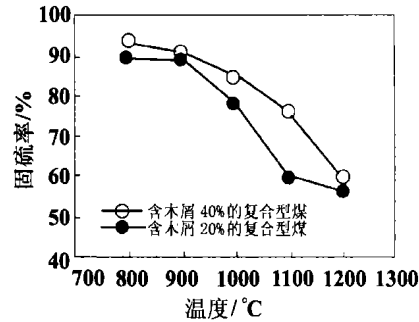


图 1 生物质复合型煤燃烧温度与固硫率的关系

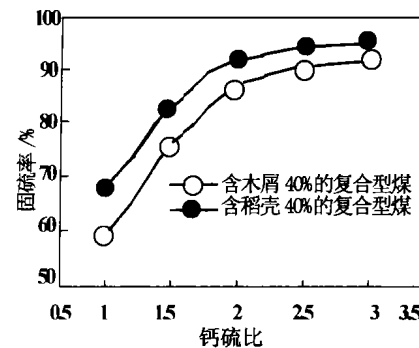
燃烧温度对生物质复合型煤的固硫效果有显著的影响, 固硫率随着温度的升高而降低。钙系固硫剂在煤燃烧时与燃煤释放的 SO₂ 作用生成硫酸钙, 使硫固定在渣中, 纯硫酸钙在 1 450 °C 时开始分解重新放出 SO₂, 但由于煤灰中含有大量金属氧化物和金属离子, 这些物质的存在会降低硫酸钙的分解温度。所以在型煤燃烧时, 当温度超过 900 °C, 就有部分硫酸钙开始分解, 放出 SO₂, 而温度一旦超过 1 100 °C 时, 硫酸钙分解则会明显加快, SO₂ 大量放出, 使固硫率降低, 木屑生物质复合型煤的固硫率随燃烧温度的变化规律如图 1 所示。

由实验结果可以看出, 两种生物质复合型煤的固硫率随温度的变化规律基本一致; 在 800 °C 下燃烧时, 生物质复合型煤的固硫率均在 90% 以上, 这一数值相当高; 当温度在 900 °C 时, 固硫产物硫酸钙开始分解, 但分解速度相当慢, 生物质复合型煤固硫率比 800 °C 时稍低, 但仍在 85% 以上; 在温度接近 1 000 °C 时, 硫酸钙有少量分解, 固硫率降低, 但降低很少; 当温度超过 1 000 °C 时, 硫酸钙分解量增大, 固硫率则随之显著降低。另外, 当燃烧温度过高时, 固硫剂 CaO 容易发生烧结, 使其孔隙率下降, 有效反应面积减少, 导致固硫剂反应表面窒息, 使固硫反应速率减慢, 致使固硫率下降。因此对生物质复合型煤来说, 适当的燃烧温度对控制其燃烧污染特性至关重要, 这一点在生物质型煤锅炉设计施工和燃烧过程控制方面要加以注意。从总体上讲, 添加量为 40% 的生物质复合型煤的固硫率要比添加量为 20% 的复合煤的固硫率要高。

4.2 钙硫比的影响

型煤燃烧过程中 SO₂ 的释放速度往往要大于固硫剂对 SO₂ 的吸收速度, 大颗粒的固硫剂也会使反

应界面上有效固硫的摩尔数减少,反应固体产物会阻碍 SO₂ 向固硫剂表面扩散,气体产物也会排斥 SO₂ 向固硫剂表面接近,诸多因素都会降低固硫剂的利用效率,所以,要想获得理想的固硫效果,必须加入超过化学计量值的固硫剂。实验结果表明,生物质复合型煤中固硫剂加入的多少对其固硫率有显著的影响。在一定范围内,固硫率随着复合煤中钙硫比的增大而增加,但当钙硫比为 2.0 左右时,固硫率趋于最大值。当钙硫比大于 2.0 时,固硫率仍随着固硫剂的增多而增大,但固硫率的提高变化非常缓慢。由实验结果可知,有固硫剂的生物质复合型煤比一般工业型煤的固硫率要高得多,对于木屑生物质复合型煤,在 750 °C~900 °C 温度下燃烧, Ca/S = 1.0 时, η_s = 60%~70%; Ca/S = 1.5 时, η_s = 75%~85%; Ca/S = 2.0 时, η_s = 80%~95%。燃烧温度为 850 °C,生物质复合型煤钙硫比与固硫率的关系见图 2。



由实验结果可以看出,钙硫比为 2.0 时,木屑添加量为 40% 的生物质复合型煤的固硫率达到 85%,加 40% 稻壳的复合煤的固硫率达到 91.5%,当钙硫比大于 2.0

图 2 钙硫比与固硫率的关系

时,生物质复合煤的固硫率随钙硫比的增大而提高缓慢,考虑到生产复合型煤的成本,建议生物质复合型煤的生产过程中固硫剂的添加量应使钙硫比保持在 1.5~2.0 之间为宜。

4.3 生物质类型的影响

生物质复合型煤中添加生物质的种类,也对生物质型煤的固硫率产生一定的影响。稻壳生物质复合型煤的固硫率比木屑生物质复合煤的固硫率要高,这与生物质原料的组成性质有关,稻壳中的矿物元素要比木屑中的矿物元素丰富得多,相应地能发生固硫反应的碱金属、碱土金属就比较多,所以稻壳生物质型煤的固硫率要高一些。钙硫比为 1.5 时,不同配比木屑和稻壳生物质复合型煤的固硫率示于图 3。

4.4 生物质添加量的影响

生物质复合型煤的固硫率随着生物质的加入量

的增多而增加,由图 1 和图 3 的实验结果可以看出,在 800 °C~1 200 °C 的温度范围内燃烧时,生物质复合煤中,生物质的添加量越多,固硫率越高。这是因为复合煤中生物质的加入越多,燃烧过程中生成的二氧化硫浓度就越低,这样它穿过灰层析出的几率就越小;另外,生物质复合煤的燃烧过程中,会因生物质的率先燃尽而产生局部“蜂窝”状微孔组织结构,包括 SO₂ 在内的气态燃烧产物要通过这些孔隙而析出灰球,在 SO₂ 通过这些孔隙时会不可避免地固硫剂接触而发生作用被固定下来,这种疏松的微孔结构也阻止了 CaO 的烧结,防止了固硫剂有效反应表面的窒息,使其利用率提高;复合煤中生物质越多,生物质燃尽留下的微孔就越多,SO₂ 与固硫剂接触的机会就越大,自然固硫率就越高。

4.5 固硫添加剂的影响

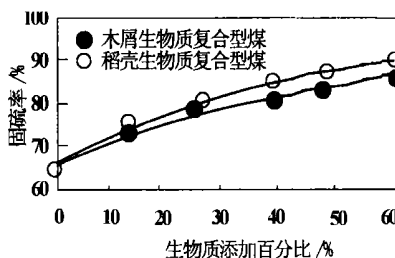


图 3 不同种类生物质及其配比对生物质复合型煤固硫率的影响

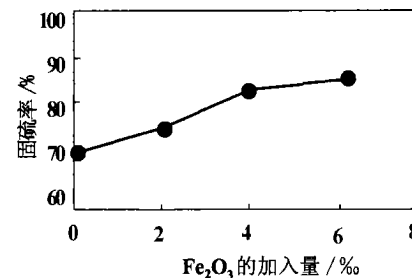


图 4 Fe₂O₃ 的添加量对生物质复合型煤固硫率的关系

复合煤,钙硫比为 1.0, Fe₂O₃ 按复合煤总重的 0%、2%、4%、6% 加入,燃烧温度为 850 °C, Fe₂O₃ 的加入量对生物质复合煤固硫率的影响效果见图 4。实验结果表明添加剂 Fe₂O₃ 的存在使生物质复合煤的固硫性能发生了有利的变化。为了研究 Fe₂O₃ 对固硫作用的强化机制,还进行了两组对比实验,发现复合煤中不加 CaO 而只加 Fe₂O₃ 时固硫率基本上徘徊在 45%~55% 之间,可见, Fe₂O₃ 本身起不到固硫的作

近年来,人们在如何提高型煤燃烧过程中的固硫率和钙的利用率方面作了大量的研究,发现,若加入少量添加剂能很好地提高型煤的固硫率和钙基固硫剂的固硫效果^[6]。本文研究了铁系氧化物对 CaO 固硫效果的影响。结果表明,铁系氧化物能很好地改善钙基固硫剂的固硫效果。实验采用生物质添加量为 20% 的生物质

穴被液体所淹没。由于用以起沸的孔穴被液体淹没而捕捉不到气体, 汽泡胚胎无法生成, 传热壁面只能以导热和对流的形式散走热量, 壁面处于单相自然对流传热形态; 热流密度增加, 壁面维持一定的过热度, 同时, 光滑表面存在各种尺寸的孔穴, 而强润湿性液体也只能将一定大小尺寸的孔穴淹没, 小于该尺寸的孔穴仍然残留有非冷凝性气体, 当壁面过热度增加到足以使该尺寸孔穴的气泡胚胎开始生成、长大并在孔穴内脱离传热壁面时, 沸腾就开始发生。这就是强润湿性液体起沸温度如此之高的缘故。

在池沸腾实验中, 覆盖在传热面上的冷流体直接影响了传热面上温度边界层的厚度。一般而言, 强润湿性液体表面张力随着液体温度增加而减小。过冷度增加, 温度边界层厚度减薄, 同时, 液体表面张力增加, 孔穴捕捉气体的能力增强, 捕捉到气体胚胎的孔穴尺寸增大, 因而壁面起沸温度下降。

5 结论

(1) 采用强润湿性液体作工质时, 光滑传热表面孔穴尺寸越小, 壁面起沸点越高; 沸腾起始点随液

体过冷度增加和表面老化而降低, 池核沸腾曲线则相应明显地向左移动;

(2) 在强润湿性液体浸没冷却光滑传热表面的池沸腾传热实验中观察到了三个不利于电子元件冷却的反常现象;

(3) 对于强润湿性液体浸没冷却光滑传热表面而言, 汽泡胚胎的生成、长大和脱离均是在传热表面孔穴内进行的。

参考文献:

- [1] 周定伟. 强润湿性液体圆形射流的单相对流与核沸腾冲击传热的研究[D]. 西安: 西安交通大学能动学院, 2000.
 - [2] MA C F, BERGLES A E. Jet impingement nucleate boiling[J]. *Int J Heat and Mass Transfer*, 1986, 29(2): 1095-1100.
 - [3] PARK K A, BERGLES A E. Effects of size of simulated microelectronic chips on boiling and critical heat flux[J]. *J Heat Transfer*, 1988, 110(8): 728-735.
 - [4] CHANG J Y, YOU S M. Film boiling incipience at the departure from natural convection on flat, smooth surfaces[J]. *J Heat Transfer*, 1998, 120(5): 402-410.
 - [5] JOUDI K A, JAMES D D. Incipient boiling characteristics at atmospheric and subatmospheric pressures[J]. *J Heat Transfer*, 1977, 99(8): 398-403.
- (何静芳 编辑)

(上接第 42 页)

用, 它只是在 $\text{CaO} + \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$ 的反应过程中起了促进作用, 这一结果与文献[7]报道一致。Fe₂O₃ 的存在降低了 SO₂ 和 CaO 反应的活化能, 使这个反应更加容易进行, 在其它条件一定的情况下, 加 Fe₂O₃ 时 CaO 和 SO₂ 反应生成 CaSO₃ 转化率比不加 Fe₂O₃ 时要优越得多, 但对固硫作用产生决定性影响的仍是 CaO, 而不是 Fe₂O₃。一般认为, Fe₂O₃ 的加入量在燃料总重量的 4%~6% 时比较合适。另外, Fe₂O₃ 还可以使 CaSO₄ 的分解温度提高、CaSO₃ 的氧化反应加快。

5 结论

生物质复合型煤(BCC)中因为加入了具有有机活性的生物质, 所以它的固硫性能比普通型煤高得多, 在燃烧温度低于 900 °C、钙硫比为 2.0 时, BCC 的固硫率可以达到 90% 以上, 随着燃烧温度的提高, 因为固硫产物的分解而导致固硫率的降低; BCC 的固硫率还随着钙硫比的增加而增大, 当钙硫比为 2.0 时,

固硫率趋于最大; BCC 的固硫率随生物质添加量的增加而增大; 铁系氧化物的存在能显著提高 BCC 的固硫率。总之生物质复合型煤是一项投资少、见效快适合我国国情的高效洁净煤技术, 值得大力推广。

参考文献:

- [1] 陈文敏, 李文华, 徐振刚, 等. 洁净煤技术基础[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1997.
 - [2] 刘伟军, 刘兴军. 生物质型煤燃烧污染特性的理论分析研究[J]. 洁净煤技术, 1998, 4(4): 40-44.
 - [3] 任有中, 董佳芳, 曹源泉, 等. 洁净型煤中提高脱硫性能的新技术[J]. 工程热物理学报, 1999, 20(1): 126-128.
 - [4] 王华, 何方, 马文会, 等. 生物质复合型煤生产新工艺[P], 中国专利: 01107033. 2001-08.
 - [5] 刘伟军, 孙庆滨, 张维洁. 生物质型煤固硫规律研究[J]. 动力工程, 2000, 19(5): 410-413.
 - [6] PEDERSEN L S, MORGAN D J, VAN DE KAMP W L, et al. Effects on SO_x emission by co-firing straw and pulverized coal[J]. *Energy Fuels*, 1997, 11(2): 439-446.
 - [7] 张良全, 成思危. Fe₂O₃ 对型煤固硫作用的机理探讨[J]. 环境科学, 1997, 18(1): 65-67.
- (何静芳 编辑)

Ying, NIU Zhong-yi, ZHANG Zheng-yi, et al (Power Engineering Department, Harbin Engineering University, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 37 ~ 40

A combined diesel or gas turbine (CODOG) power plant underwent a technical modification. On this basis studied under various loads was the effect of different damping values, various switch-over speed differences and other factors of a SSS clutch on the dynamic characteristics of the the CODOG power plant during the switch-over process. As a result, obtained were the SSS clutch displacement curves and some meaningful conclusions. **Key words:** combined diesel or gas turbine power plants, synchronous-self-shifting clutch, displacement curve

生物质复合型煤固硫特性研究 = A Study of the Sulfur Retention Characteristics of Biomass Compound Type of Coal [刊, 汉] / HE Fang, WANG Hua, BAO Gui-rong, et al (Institute of New Technology on Environment-harmonious Energy Source under the Kunming University of Science & Technology, Kunming, Yunnan Province, China, Post Code: 650093) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 40 ~ 42, 50

On the basis of analyzing the sulfur retention mechanism of the biomass compound type of coal developed by the authors an experimental study was conducted of the sulfur retention characteristics of this type of coal. The results of the study indicate that the coal under discussion enjoys a higher sulfur retention ratio than that of conventional types of coal. When Ca/S is equal to 2 and the combustion temperature lower than 900 °C the sulfur retention ratio of the biomass compound type of coal can reach in excess of 90%. This retention ratio is subject to various factors, such as combustion temperature, the amount of biomass added, Ca/S ratio, etc. Some additives, such as Fe₂O₃ can significantly enhance the sulfur retention capability. **Key words:** biomass compound coal, sulfur retention mechanism, sulfur retention characteristics

竖管内空气强迫与自然对流换热实验 = An Experiment on the Forced and Natural Convection Heat Exchange of Air in a Vertical Tube [刊, 汉] / SHI Jin-sheng (Mechanical Department, Tianjin Light Industry Institute, Tianjin, China, Post Code: 300222) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 43 ~ 46

An experiment was conducted of the forced and natural convection heat exchange of air in a vertical round tube. The difference between the above two types of heat exchange is shown from the aspect of the order of magnitude. Through the experiment obtained was a natural convection heat exchange expressed by Reynolds number, which is compared with the natural convection heat exchange of the existing large air space. **Key words:** forced convection, natural convection, heat exchange, comparison of the order of magnitude

强润湿性液体池沸腾传热的实验研究和机理分析 = Experimental Study and Mechanism Analysis of Pool Boiling Heat Transfer of Highly Wetted Liquid [刊, 汉] / ZHOU Ding-wei, MA Chong-fang (College of Environmental and Energy Engineering under the Beijing Polytechnic University, Beijing, China, Post Code: 100022) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2002, 17(1). — 47 ~ 50

With respect to the test of pool boiling heat transfer of highly wetted liquid a set of effective test procedures was proposed and an experimental study conducted of R113 pool boiling heat transfer in strict accordance with the test procedures. The study focuses on the effect of surface aging and liquid subcooling on the pool boiling heat transfer curves and incipient boiling point. Three abnormal phenomena have been observed during the test. In conclusion, from the perspective of the boiling heat transfer mechanism of highly wetted liquid a relevant explanation was given concerning the above-cited phenomenon. **Key words:** pool boiling, heat transfer, hysteresis

流化床锅炉预测指导系统研究 = A Study of the Predictive Instruction System of a Fluidized Bed Boiler [刊,